

PATENT
8017-1096

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Yasuaki TSUCHIYA et al.
Conf.:
Appl. No.:
Group:
Filed: July 21, 2003
Examiner:
Title: SLURRY FOR POLISHING COPPER-BASED METAL

CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 21, 2003

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-225734	August 2, 2002

Certified copy(ies) of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON



Benoit Castel, Reg. No. 35,041

745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone (703) 521-2297

BC/yr

Attachment(s): 1 Certified Copy(ies)

03p096

US

(h)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-225734

[ST.10/C]:

[JP2002-225734]

出 願 人

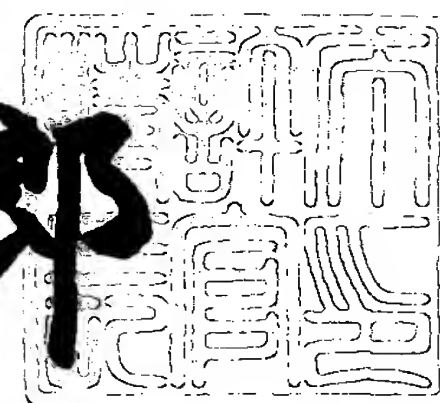
Applicant(s):

NECエレクトロニクス株式会社
東京磁気印刷株式会社

2003年 6月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047982



【書類名】 特許願

【整理番号】 74112698

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 土屋 泰章

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 井上 智子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

 【氏名】 櫻井 伸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

 【氏名】 青柳 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会
社内

 【氏名】 板倉 哲之

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

 【代表者】 西垣 浩司

【特許出願人】

 【識別番号】 390027443

【氏名又は名称】 東京磁気印刷株式会社

【代表者】 池澤 秀幸

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅系金属研磨スラリー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含む研磨スラリーであって、

前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が 5～8 である銅系金属研磨スラリー。

【請求項 2】 前記アミノ酸がグリシンである請求項 1 記載の銅系金属研磨スラリー。

【請求項 3】 前記トリアゾール系化合物が 1, 2, 4-トリアゾール又はその誘導体である請求項 1 又は 2 記載の銅系金属研磨スラリー。

【請求項 4】 前記トリアゾール系化合物の含有量が 0.05 質量%以上 0.5 質量%以下である請求項 1、2 又は 3 に記載の銅系金属研磨スラリー。

【請求項 5】 pH が 5～7 の範囲にある請求項 1～4 のいずれか一項に記載の銅系金属研磨スラリー。

【請求項 6】 前記シリカ研磨材がコロイダルシリカである請求項 1～5 のいずれか一項に記載の銅系金属研磨スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の銅系金属配線の形成工程において実施される化学的機械的研磨に好適な銅系金属研磨スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術】

銅は、電気抵抗率が低く、またエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションに対する耐性が高いため、微細化・高密度化が加速する ULSI 等の半導体集積回路の形成において、高性能で高信頼性の配線を形成できる電氣的接続材料として有用である。

【0003】

銅配線の形成は、銅がドライエッチング法による加工が困難であるため、いわゆるダマシン法により行われ、例えば以下のようにして配線形成が行われている。

【 0 0 0 4 】

まず、シリコン基板上に形成された絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成する。次いで、この凹部内を含む表面にバリア金属膜を形成した後、この凹部を埋め込むようにメッキ法により銅膜を形成する。次に、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法により、凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化する。その結果、凹部にバリア金属膜を介して銅が埋め込まれた埋込銅配線やビアプラグ、コンタクト等の電氣的接続部が形成される。

【 0 0 0 5 】

このような銅配線の形成におけるCMPスラリーとしては、酸化剤と研磨材を主成分とし、アミノ酸やカルボン酸等の有機酸を含有するものが一般的に用いられている。

【 0 0 0 6 】

例えば、特開平 7 - 2 3 3 4 8 5 号公報には、アミノ酢酸（グリシン）およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも一種の有機酸と、酸化剤（過酸化水素）、研磨砥粒、水を含有する銅系金属用研磨液が記載されている。また、このような研磨液は、銅又は銅合金の浸漬時において前記酸化剤の酸化作用により前記銅または銅合金の表面にエッチングバリアとして機能する酸化層を形成し、銅または銅合金の研磨時において前記酸化層を機械的に除去して露出した銅または銅合金を前記有機酸でエッチングする、と記載されている。

【 0 0 0 7 】

また、特開平 8 - 8 3 7 8 0 号公報には、アミノ酢酸（グリシン）および／又はアミド硫酸、酸化剤（過酸化水素）、水、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、及び研磨粒子を含有する研磨剤、並びにこの研磨剤を用いてCMPを行って凹部内に銅または銅合金膜を形成する研磨方法が記載されている。この研磨剤を用いてCMPを行うことにより、目的とする膜上に保護層を形成して等方的な化学的研磨を抑制し、この保護層を被研磨膜の凸部表面において機械的研磨により除

去して、ディッシングや傷の抑制された信頼性の高い導体膜を形成できることが記載されている。

【 0 0 0 8 】

また、特開平 1 1 - 2 3 8 7 0 9 号公報には、クエン酸塩、酸化剤（過酸化水素）、研磨材、及び 1， 2， 4 - トリアゾール又はベンゾトリアゾールを含有する銅研磨用の CMP スラリーが記載されている。この CMP スラリーによれば、銅の除去速度が改善され、また上記トリアゾールやベンゾトリアゾールの添加により銅層の平坦性を改善できることが記載されている。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

近年、半導体集積回路はますます微細化・高密度化され、配線の微細化に伴う配線抵抗の増大やロジック回路の複雑化に対処するため、配線長を短縮した多層配線化が進んでいる。このような多層配線化により積層数が増加するに伴い、基板表面の凹凸が増え、その段差が大きくなっている。多層化による段差増大は、上層における CMP 時の凹部メタル残りによる配線短絡や電流リーク、また、リソグラフィ工程でのフォーカスのずれなどの問題の原因となる。したがってスラリーに求められる性能としてはディッシングを生じない（平坦性が高い）ことが必要である。また、多層配線の上層配線部は、電源用配線、信号用配線、あるいはクロック用配線に用いられており、これらの配線抵抗を低くして電位変化を抑制し、諸特性を改善するためには、配線溝を深くして厚い配線を形成する必要がある。このように厚い銅膜を形成して銅配線を形成する場合、一度の CMP 工程で除去すべき銅の研磨量が増大し、研磨工程に長時間を要するため、スループットが低下するという問題が発生する。そのため、高い研磨速度で銅を研磨することが要求されている。

【 0 0 1 0 】

一般に、高い研磨速度で銅を研磨するためには、研磨スラリーに含有される酸化剤、酸などの銅のエッチング分量を増加して化学的作用を大きくすることが行われる。しかし、研磨スラリーの化学的作用を大きくしすぎると、形成した銅の埋込部までエッチングされて窪み（ディッシング）が発生し、配線やビアプラ

グ等の電氣的接続部の信頼性が低下する。

【 0 0 1 1 】

また、このような銅配線等のディッシングを抑制するために、ベンゾトリアゾール又は 1, 2, 4 - トリアゾール等のディッシング抑制剤の含有量を増やしすぎると、銅の研磨速度（除去速度）が大きく低下する。あるいは、研磨に際して振動が発生したり、バリア金属膜が露出した状態においてそのバリア金属膜部分を基点として配線端ダメージを生じる等の問題が発生しやすくなる。

【 0 0 1 2 】

このように、ディッシングの発生を十分に抑制しながら、高い研磨速度で銅を研磨することは困難であった。

【 0 0 1 3 】

そこで本発明の目的は、ディッシングの発生を十分に抑制しながら、銅系金属膜を高い研磨速度で研磨できる CMP 用スラリーを提供することにある。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく、研磨スラリーの成分として特に有機酸とトリアゾール系化合物に着目し、鋭意検討を行った結果、有機酸としてアミノ酸を使用した際に、そのアミノ酸とトリアゾール系化合物との含有量比が特定の範囲にあると研磨速度が著しく高くなることを見出した。このような現象は、有機酸として広く使用されているカルボン酸を使用した場合には認められなかった。また本発明者らは、有機酸としてアミノ酸を使用した場合は、カルボン酸を使用した場合に比べてエッチング速度が低くなることをさらに見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 5 】

すなわち本発明は、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含む研磨スラリーであって、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が 5 ～ 8 である銅系金属研磨スラリーに関する。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0017】

本発明の銅系金属研磨スラリーは、シリカ研磨材（研磨粒子）、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物を含有する。

【0018】

本発明における研磨材としては、研磨面にスクラッチが生じにくく、分散安定性に優れる点から、コロイダルシリカやヒュームドシリカ等のシリカ研磨材を用いることが好ましい。なかでも、コロイダルシリカは、粒子が球状で粒度が均一であるため特にスクラッチが生じにくく、また高純度であり、粒径のグレードも多種類あるため好ましい。

【0019】

シリカ研磨材の平均粒子径は、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、光散乱回折法による測定値で、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましく、20 nm以上がさらに好ましく、一方、100 nm以下が好ましく、50 nm以下がより好ましく、30 nm以下がさらに好ましい。

【0020】

シリカ研磨材の研磨スラリー中の含有量は、研磨スラリー全体に対して0.1～50質量%の範囲内で、研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。特に、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上が好ましく、一方、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0021】

本発明における酸化剤は、研磨効率や研磨精度等を考慮して、水溶性の酸化剤から適宜選択して用いることができる。例えば、金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 Ba_2O_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_2\text{O}_2$ などの過酸化物、次亜塩素酸（ HClO ）、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸、ニトロベンゼン、有機過酸化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な副生成物を発生しない過酸化水素（ H_2O_2 ）が好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の研磨スラリーにおける酸化剤の含有量は、研磨スラリー全体に対して 0. 0 1 ～ 1 0 質量% の範囲内で、研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。より十分な研磨速度を得る点から 0. 1 質量% 以上が好ましく、0. 2 質量% 以上がより好ましく、一方、ディッシングの抑制や研磨速度の制御の点から 5 質量% 以下が好ましく、2 質量% 以下がより好ましい。酸化剤の含有量が少なすぎると、研磨スラリーの化学的作用が低くなり、十分な研磨速度が得られなかったり、研磨面にダメージが発生しやすくなったりする。逆に酸化剤の含有量が多すぎると、ディッシングが生じやすくなったり、銅系金属膜表面に酸化銅 (CuO) が過剰に形成され、その結果、研磨速度が低下したり、トリアゾール系化合物の吸着が阻害され研磨面が粗くなる等の不具合が生じる場合がある。

【 0 0 2 3 】

酸化剤として過酸化水素を用いる場合、例えば 3 0 wt% 濃度の過酸化水素水を 1 ～ 5 質量% (H_2O_2 濃度: 0. 3 ～ 1. 5 wt%) 添加することで、良好な研磨スラリーを得ることができる。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、安定剤等の入った所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を混合することにより所望の研磨スラリーとなるような組成物とを別個に調製しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明の研磨スラリーはアミノ酸を必須成分として含有する。このアミノ酸を、後述するようにトリアゾール系化合物と特定の比率で含有することにより、ディッシングを抑制し、且つ高い研磨速度で銅系金属膜を研磨することが可能となる。

【 0 0 2 5 】

本発明におけるアミノ酸は、単体で添加される場合もあれば、塩および水和物の状態で添加される場合もある。例えば、アルギニン、アルギニン塩酸塩、アルギニンピクレート、アルギニンフラビアナート、リシン、リシン塩酸塩、リシン二塩酸塩、リシンピクレート、ヒスチジン、ヒスチジン塩酸塩、ヒスチジン二塩酸塩、グルタミン酸、グルタミン酸ナトリウム一水和物、グルタミン、グルタチ

オン、グリシルグリシン、アラニン、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、 ε -アミノカプロン酸、アスパラギン酸、アスパラギン酸一水和物、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸カルシウム三水塩、トリプトファン、スレオニン、グリシン、システイン、システイン塩酸塩一水和物、オキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、オルチニン塩酸塩、フェニルアラニン、フェニルグリシン、プロリン、セリン、チロシン、バリンが挙げられる。これらのアミノ酸は、異なる二種以上を併用してもよい。これらのアミノ酸の中でも、研磨速度およびディッシングの抑制効果の点から、グリシンが好ましい。また、グリシンは溶解性が高いため研磨スラリーの製造の点からも好ましく、さらに安価であるため、研磨スラリーを低コストで提供できる。

【 0 0 2 6 】

本発明の研磨スラリーにおけるアミノ酸の含有量は、後述のトリアゾール系化合物に対する含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））として5～8の範囲内にあることが必要である。この含有量比は、5～7.5が好ましく、5～7がより好ましく、6～7がさらに好ましい。この含有量比が小さすぎると研磨速度が低くなり、逆にこの含有量比が大きすぎても、研磨速度が低くなる。さらにこの場合（含有量比が大きすぎる場合）、すなわちアミノ酸が多すぎたり、トリアゾール系化合物が少なすぎたりする場合は、ディッシングが生じやすくなる。

【 0 0 2 7 】

本発明の研磨スラリーは、所望の特性が阻害されない範囲内で上記アミノ酸以外の有機酸を含有していてもよい。有機酸の添加により、酸化剤による銅の溶解性を補助し、安定した研磨を行うことができる。このような有機酸としては、種々のカルボン酸が挙げられ、例えば、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

本発明の研磨スラリーは、さらにトリアゾール系化合物を含有する。このトリ

アゾール系化合物により銅系金属膜表面に保護膜が形成され、研磨時以外はエッチング作用（化学的作用）を抑制し、ディッシングが抑制される。また、上記のとおり、アミノ酸と特定の比率で含有されることにより、研磨速度を向上させることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の研磨スラリーにおけるトリアゾール系化合物の含有量は、0.05質量%以上が好ましく、0.06質量%以上がより好ましく、0.07質量%以上がさらに好ましく、一方、0.5質量%以下が好ましく、0.4質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下がさらに好ましい。トリアゾール系化合物の含有量が少なすぎると、エッチング速度が高くなり、ディッシング量が増大する。逆に、トリアゾール系化合物が多すぎると、ディッシングの抑制効果は得られるものの、研磨速度は低下する。

【 0 0 3 0 】

本発明におけるトリアゾール系化合物とは、トリアゾール又はその誘導体を意味する。トリアゾール系化合物としては、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、これらの誘導体（複素5員環の炭素原子に結合した置換基をもつ置換体）が挙げられる。トリアゾールの複素5員環の炭素原子に結合する置換基としては、ヒドロキシル基、メトキシ基やエトキシ基等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基が挙げられ、複素5員環の二つの炭素の一方にのみに置換基を有してもよいし、二つの炭素に同じ又は異なる置換基を有してもよい。これらの中でも、水への溶解性や、価格等の入手コストの点から1, 2, 4-トリアゾールが好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明の研磨スラリーのpHは、研磨速度やディッシング防止、研磨面の腐食および表面粗さ、スラリーの粘度および分散安定性等の点から、pH 3～8の範囲内に設定されることが好ましい。特に研磨速度およびディッシング防止の点からpH 5～7がより好ましく、さらに研磨材の分散安定性を考慮するとpH 6～7がより好ましく、pH 6.5～7が特に好ましい。なお、pHが低すぎるとエ

ツチング力が強くなりディッシングが生じやすくなり、逆に pH が高すぎると酸化剤の効果が低下し、また安全性の点からスラリーの取り扱い性も低下する。加えて、pH が高すぎるとエッチング力が強くなりディッシング量が大きくなりやすくなる。

【 0 0 3 2 】

研磨スラリーの pH 調整は、公知の方法で行うことができ、使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。なかでも、金属成分を含まないアンモニアやアミン等が好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の研磨スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨スラリーに使用されている分散剤や緩衝剤、粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明の研磨スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒の水系研磨スラリーの製造方法が適用できる。すなわち、水系溶媒に研磨材を適量混合し、必要に応じて分散剤を適量混合し、分散処理を行う。この分散工程では、必要により、例えば超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー分散機、ボールミル分散機などを用いることができる。

【 0 0 3 5 】

本発明の研磨スラリーを用いた CMP は、例えば次のようにして行うことができる。絶縁膜が形成され、その絶縁膜に所定のパターン形状を持つ凹部が形成され、その上に銅系金属膜が成膜された基板を用意する。この基板をスピンドル等のウェハキャリアに設置する。この基板の銅系金属膜表面を、回転プレート等の定盤上に貼り付けられた研磨パッドに所定の圧力をかけて接触させ、基板と研磨パッドの間に研磨スラリーを供給しながら、ウェハと研磨パッドを相対的に動かして（例えば両方を回転させて）研磨する。研磨スラリーの供給は、別途に設けた供給管から研磨パッド上へ供給してもよいし、定盤側から研磨パッド表面へ供

給してもよい。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行ってもよい。

【0036】

以上に説明した本発明の研磨スラリーは、基板上に設けられた絶縁膜に溝や接続孔等の凹部が形成され、この凹部を埋め込むようにバリア金属膜を介して全面に形成された銅系金属膜を、CMP法により研磨して、埋め込み配線やビアプラグ、コンタクト等の電氣的接続部を形成する研磨処理に最も効果的に用いることができる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜、SiOF膜、HSQ膜、SiOC膜、MSQ膜、ポリイミド膜、パリレン膜（ポリパラキシリレン膜）、テフロン膜、アモルファスカーボン膜が挙げられる。銅系金属膜、すなわち銅膜または銅を主成分とする銅合金膜に対して好適なバリア金属膜としては、タンタル（Ta）やタンタル窒化物、タンタル窒化シリコン等のタンタル系金属膜を挙げることができる。

【0037】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0038】

〔CMP条件〕

CMPは、スピードファム社製の研磨機SH-24を使用して行った。研磨機の定盤には、直径61cmの研磨パッド（ロデール・ニッタ社製IC1400）をはり付けて使用した。研磨条件は、研磨パッドの接触圧力：27.6kPa、研磨パッドの研磨面積1820cm²、定盤回転数：55rpm、キャリア回転数：55rpm、スラリー研磨液供給量：100ml／分とした。

【0039】

被研磨基板としては、Si基板上にスパッタリング法により銅膜を堆積したものをを用いた。

【0040】

〔研磨速度の測定〕

研磨速度は、以下のように研磨前後の表面抵抗率から算出した。ウェハ上に一

定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の2探針間に一定電流を流し、内側の2探針間に生じる電位差を測定して抵抗(R')を求め、さらに補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)を乗じて表面抵抗率($\rho s'$)を求める。また厚みが T (nm)と既知であるウェハ膜の表面抵抗率(ρs)を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が $\rho s'$ の時の厚みを d とすると、

$$d(\text{nm}) = (\rho s \times T) / \rho s'$$

が成り立ち、これより厚み d を算出することができ、研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、表面抵抗測定機(三菱化学社製、四探針抵抗測定器、L o r e s t a - G P)を用いた。

【0041】

〔エッチング速度の測定〕

Cu膜を堆積したSi基板を $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ のサイズに劈開し、これを50mlの研磨スラリー中に 25°C で30分間浸漬した。浸漬前と浸漬後のCu膜の表面抵抗率($\rho s'$)を、表面抵抗測定機(三菱化学社製、四探針抵抗測定器、L o r e s t a - G P)で測定した。前記の関係式「 $d(\text{nm}) = (\rho s \times T) / \rho s'$ 」を用いて浸漬後の膜厚を求め、浸漬前後の膜厚の変化量を浸漬時間で除してエッチング速度を算出した。

【0042】

〔分散安定性の評価〕

自記分光光度計(日立製作所製U-4000型)を用いて、スラリー調製後から3000時間後のスラリーの透過率を測定した。

【0043】

〔研磨スラリーの調製および評価結果〕

コロイダルシリカ(多摩化学社製TSOLシリーズ、一次粒子径:約30nm)5質量%、30wt%過酸化水素水2質量%(H_2O_2 量:0.6質量%)、1, 2, 4-トリアゾール、グリシン、及び水を含むスラリーを調製した。各スラリーの1, 2, 4-トリアゾール、グリシンの含有量は表1に示す。また、各スラリーのpHは、アンモニア水を用いて6.5~7の範囲内に調整した。

【 0 0 4 4 】

各スラリーによる研磨速度およびエッチング速度の測定結果を表 1 及び図 1 に示す。この結果から、1, 2, 4-トリアゾールに対するグリシンの含有量比（グリシン含有量比）が特定の範囲内において高い研磨速度が得られることがわかる。また、グリシン含有量比が高くなると、エッチング速度が増大することがわかる。これらの結果から、十分にエッチングが抑えられ、すなわちディッシングが抑えられ、かつ高い研磨速度を得るためには、グリシン含有量比が 5～8、さらには 6～7 の範囲内にあることが好ましいことがわかる。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1

スラリー No.	1,2,4-トリア ゾール含有量 (wt%)	グリシン 含有量比	研磨速度 (nm/min)	エッチング 速度 (nm/min)
1	0.075	3	110	0.9
2	0.075	5	249	0.8
3	0.075	7	395	0.8
4	0.075	10	230	2.2
5	0.1	3	120	0.5
6	0.1	5	310	0.6
7	0.1	7	455	0.6
8	0.1	10	280	1.7
9	0.3	3	110	0.5
10	0.3	6	360	0.4
11	0.3	7	370	0.8
12	0.3	10	320	1.8

H₂O₂含有量 (wt%) : 0.6 wt%

【 0 0 4 6 】

表 2 には、グリシン含有量比が 7 の場合において、過酸化水素の含有量を変えたときの研磨速度の測定結果を示す。この結果から、過酸化水素の含有量を必要以上に増やしても、高い研磨速度は得られず、それどころか研磨速度の低下を招くことがわかる。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

表 2

スラリー No.	H ₂ O ₂ 含有量 (wt%)	1,2,4-トリアゾ ール含有量 (wt%)	グリシン 含有量比	研磨速度 (nm/min)
7	0.6	0.1	7	455
13	0.9	0.1	7	690
14	1.5	0.1	7	450
15	3.0	0.1	7	380

【 0 0 4 8 】

図 2 には、グリシン含有量比が 6 のスラリーにおいて、pH を変えたときの研磨速度の測定結果を示す。この結果から、pH 5 ～ 7 において高い研磨速度が得られることがわかる。

【 0 0 4 9 】

図 3 には、グリシン含有量比が 6 のスラリーにおいて、pH を変えたときの研磨スラリーの透過率の測定結果を示す。この結果から、pH 6 以上、さらには 6 . 5 以上であれば優れた分散安定性を示すことがわかる。

【 0 0 5 0 】

表 3 には、比較例として、表 1 に示すスラリーにおける 1, 2, 4 - トリアゾールに代えてベンゾトリアゾールを含有した研磨スラリーの研磨速度およびエッチング速度の測定結果を示す。この結果から、ベンゾトリアゾールを含有する研磨スラリーでは高い研磨速度は得られないことがわかる。ベンゾトリアゾールは強く吸着され強固な被膜を形成するため、高い研磨速度が得られないと考えられる。

【 0 0 5 1 】

【表 3】

表 3

スラリー No.	ベンゾトリア ゾール含有量 (wt%)	グリシン 含有量比	研磨速度 (nm/min)	エッチング 速度 (nm/min)
16	0.005	3	42	0.9
17	0.005	5	119	0.8
18	0.005	7	122	0.9
19	0.005	10	98	2.5
20	0.01	3	82	0.5
21	0.01	5	178	0.5
22	0.01	7	152	0.6
23	0.01	10	130	1.2
24	0.02	3	57	0.7
25	0.02	5	140	0.8
26	0.02	7	152	0.7
27	0.02	10	85	1.8

H₂O₂含有量 (wt%) : 0.6 wt%

【0052】

表4には、比較例として、表1に示すスラリーにおけるグリシンに代えて酒石酸またはクエン酸を含有した研磨スラリーの研磨速度およびエッチング速度の測定結果を示す。この結果から、アミノ酸に代えてカルボン酸を含有する研磨スラリーでは、エッチング速度を抑えながら、かつ高い研磨速度は得られないことがわかる。

【0053】

【表 4】

表 4

スラリー No.	カルボン酸	カルボン酸 含有量比	研磨速度 (nm/min)	エッチング 速度 (nm/min)
28	酒石酸	5	110	1.0
29	酒石酸	7	145	1.8
30	酒石酸	10	180	2.8
31	クエン酸	4	240	10.0
32	クエン酸	7	250	17.0
33	クエン酸	10	320	23.0

H₂O₂含有量 (wt%) : 0.6 wt%、1,2,4-トリアゾール含有量 : 0.1 wt%

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明によれば、ディッシングの発生を十分に抑制しながら、銅系金属膜を高い研磨速度で研磨できるCMP用スラリーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

研磨スラリー中の 1, 2, 4 - トリアソールに対するグリシンの含有量比と研磨速度およびエッチング速度との関係を示すグラフである。

【図 2】

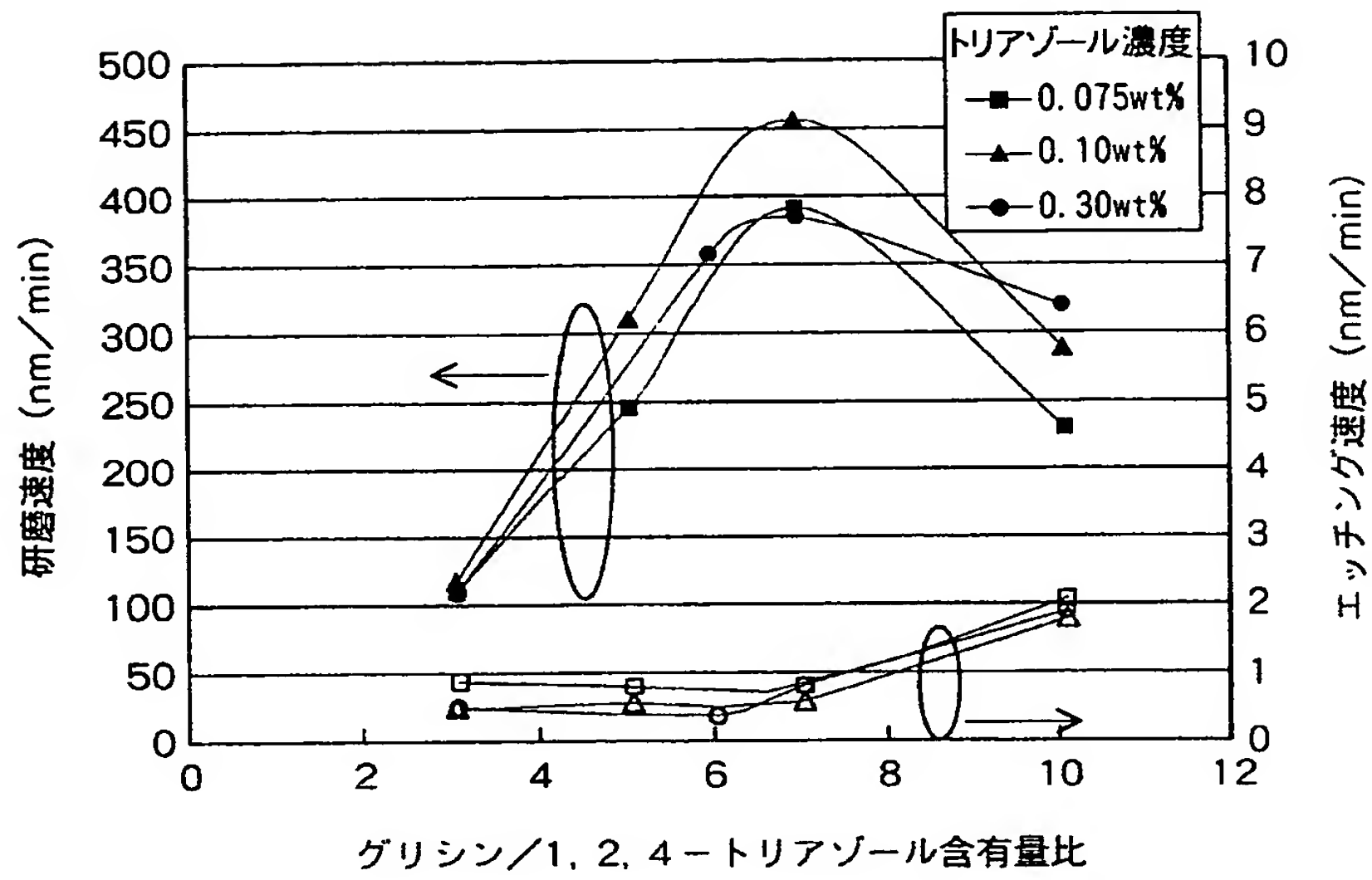
研磨スラリーの pH と研磨速度の関係を示すグラフである。

【図 3】

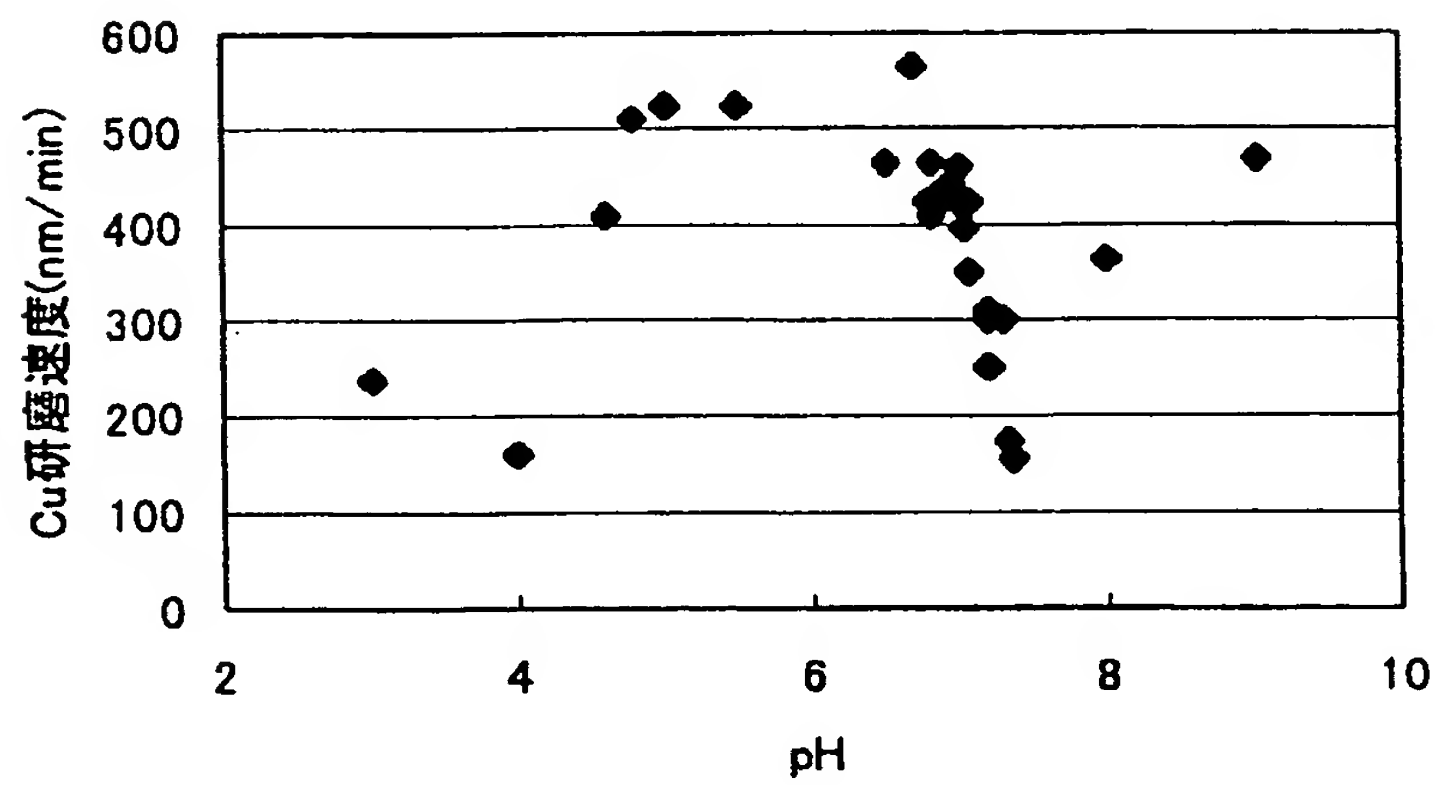
研磨スラリーの pH と透過率の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

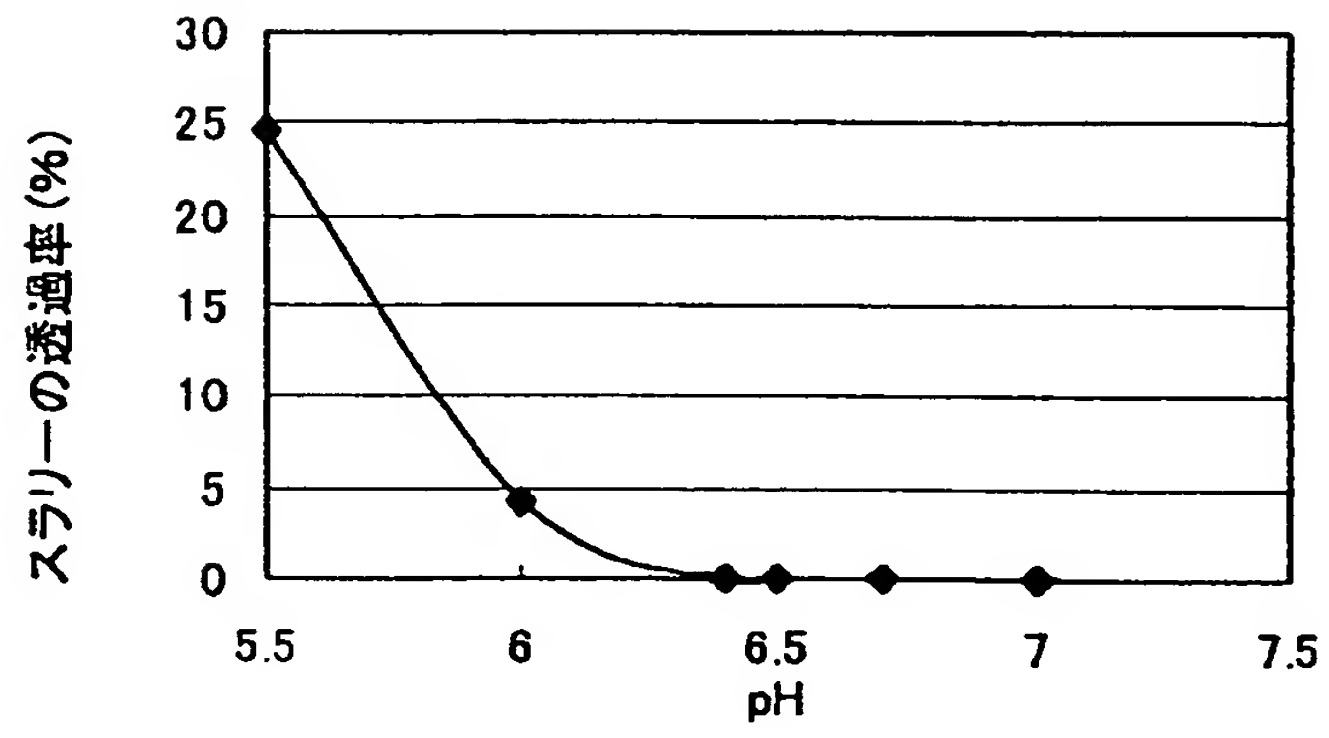
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディッシングの発生を十分に抑制しながら、銅系金属膜を高い研磨速度で研磨できるCMP用スラリーを提供する。

【解決手段】 シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含む研磨スラリーにおいて、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））を5～8の範囲内に設定する。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 74112698

【提出日】 平成15年 1月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-225734

【承継人】

 【識別番号】 302062931

 【氏名又は名称】 N E Cエレクトロニクス株式会社

【承継人代理人】

 【識別番号】 100088328

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 金田 暢之

 【電話番号】 03-3585-1882

【提出物件の目録】

 【物件名】 承継人であることを証明する登記簿謄本 1

 【援用の表示】 平成15年1月10日提出の特願2002-31848
8の出願人名義変更届に添付のものを援用する。

 【物件名】 承継人であることを証明する承継証明書 1

 【援用の表示】 平成15年1月20日提出の特願2002-31573
5の出願人名義変更届に添付のものを援用する。

 【包括委任状番号】 0216444

【プルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名 日本電気株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 0 0 2 7 4 4 3]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 1 1 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	東京磁気印刷株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 2 0 6 2 9 3 1]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地

氏 名 NECエレクトロニクス株式会社